

MENU **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **NEXT**

1 / 4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157744

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.CI.

C09D	4/06
C08K	5/34
C08L	33/06
C08L	33/06
C08L	101/00
G03F	7/031
H05K	3/06

(21)Application number : 06-306762

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1994

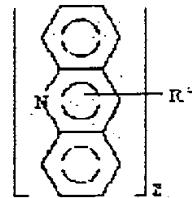
(72)Inventor : ICHIKAWA TATSUYA
MINAMI YOSHITAKA
ISHIKAWA TSUTOMU
KAMAKURA YUICHI

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE ELEMENT PRODUCED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive resin compsn. which has high photosensitivity, does not widen resist lines, and hardly stains a plating soln. because the soln. hardly dissolves a photoinitiator, and to provide a photosensitive element produced from the compsn.

CONSTITUTION: This resin compsn. contains 40–80 pts.wt. carboxylated polymer, 20–60 pts.wt. polymerizable compd. having at least one unsatd. bond (the sum of the polymer and the compd. being 100 pts.wt.), 0.05–1 pt.wt. photoinitiator represented by the formula (wherein R₁ is a 6–12C alkylene), and 0.1–3.0 pts.wt. hexaarylbimidazole. A photosensitive element is produced by forming a layer of the compsn. on a substrate film.

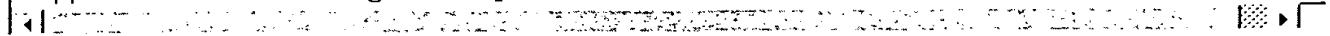


LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-157744

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/06	P DV			
C 0 8 K 5/34	K B F			
C 0 8 L 33/06	L H V			
	L H X			
101/00	L T B			

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-306762

(22)出願日 平成6年(1994)12月12日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 市川 立也

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 南 好隆

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 石川 力

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

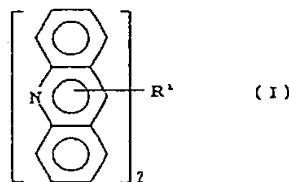
(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

(57)【要約】

【目的】 レジストの線幅が太らず光感度が高く、しかも光開始剤のめっき液への溶出がほとんどないため、めっき液の汚染が少ない感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを提供する。

【構成】 (A)カルボキシル基を有するポリマー40～80重量部、(B)少なくとも1つの不飽和結合を有し、重合可能な化合物20～60重量部((A)と(B)との総量が100重量部となるようにする)、(C)一般式(I)

【化1】



ヘキサアリルビイミダゾールを0.1～3.0重量部(前記(A)と(B)との総量100重量部に対して)を含有する感光性樹脂組成物並びに支持体フィルム上に前記感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性エレメント。

(式中、R¹は炭素原子数6～12のアルキレン基を示す)で表される光開始剤を0.05～1重量部(前記(A)と(B)との総量100重量部に対して)及び(D)

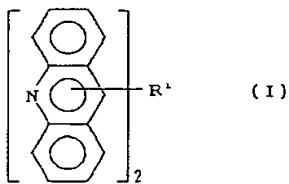
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシル基を有するポリマー40～80重量部、(B) 少なくとも1つの不飽和結合を有し、重合可能な化合物20～60重量部((A)と(B)との総量が100重量部となるようにする)、

(C) 一般式(I)

【化1】



(式中、R¹は炭素原子数6～12のアルキレン基を示す)で表される光開始剤を0.05～1重量部(前記(A)と(B)との総量100重量部に対して)及び(D)ヘキサアリールビイミダゾールを0.1～3.0重量部(前記(A)と(B)との総量100重量部に対して)を含有する感光性樹脂組成物。

【請求項2】 支持体フィルム上に請求項1記載の感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

【0002】

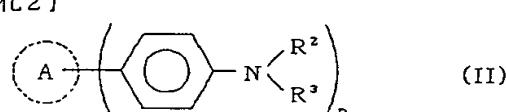
【従来の技術】 従来、印刷配線板の製造、金属の精密加工等の分野において、エッチング、めっきなどに用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及び感光性フィルムが広く用いられている。また、印刷配線板の製造法としては、近年印刷配線板が高密度化し、バターンが細線化しているため、めっき法が主流になりつつある。

【0003】 このめっき法は、チップ搭載のためのスルーホール及び電気回路を除いてレジストを被覆し、電気めっきによりスルーホール及び電気回路を作成し、その後、レジスト剥離、エッチングによって電気回路の作製を行う方法である。めっき法におけるめっき液としては、ピロリン酸銅、硫酸銅、はんだ、ニッケル、パラジウム、金などが用いられるが、電気回路の作製に硫酸銅を用い、その保護のためはんだを用いることが一般的である。

【0004】 これらのめっきの際、感光性樹脂組成物及び感光性エレメントからめっき液中へ溶け出す光開始剤の種類によっては、硫酸銅めっきの析出が充分でなかったり、保護層のはんだめっきの錫／鉛比率が目的比率から大きく偏倚してくることが知られている。この合金比率の偏倚によりレジスト剥離の際の半田溶解、エッチング時の下地銅の線細りなどの問題が発生する。

【0005】 従来のめっき法で用いていた感光性樹脂組成物及び感光性エレメントは、めっき液中へ溶出する光開始剤の量を少なくするために、感光性樹脂組成物に含有させる光開始剤の量を少なくしたものであり、光感度が低いものであった。

【0006】 これらの問題を改善させるため、特公平6-29285号公報にはヘキサアリールイミダゾールと下記一般式(II)



(式中、R²及びR³はアルキル基を示し、nは1、2又は3であり、環Aは含窒素芳香環を示す)で表される化合物の使用が提案されているが、現像後のレジストのバターン幅が太り、めっきで形成される回路幅が細くなるという問題が発生する。また、露光量を低下させれば、線幅は細くなるが、硬化が不充分なため、めっきもぐりの問題が発生する。

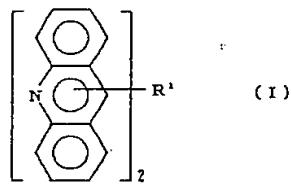
【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記した従来の技術の問題点を解決し、レジストの線幅が太らず光感度が高く、しかも光開始剤のめっき液への溶出がほとんどないため、めっき液の汚染が少ない感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) カルボキシル基を有するポリマー40～80重量部、(B) 少なくとも1つの不飽和結合を有し、重合可能な化合物20～60重量部((A)と(B)との総量が100重量部となるようにする)、(C) 一般式(I)

【化3】



(式中、R¹は炭素原子数6～12のアルキレン基を示す)で表される光開始剤を0.05～1重量部(前記(A)と(B)との総量100重量部に対して)及び(D)ヘキサアリールビイミダゾールを0.1～3.0重量部(前記(A)と(B)との総量100重量部に対して)を含有する感光性樹脂組成物並びに支持体フィルム上に前記感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性エレメントに関する。

【0009】 次に本発明の感光性樹脂組成物に含まれる成分について詳述する。本発明に(A)成分として用いられるカルボキシル基を有するポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル[(メタ)ア

クリル酸とはメタクリル酸及びアクリル酸を意味する。以下同じ]と(メタ)アクリル酸これらと共に重合しうるビニルモノマーとの共重合体等が挙げられる。これらの共重合体は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0010] (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸と共に重合しうるビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、メタクリル酸グリシルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレートアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

[0011] 本発明に(B)成分として用いられる少なくとも1個の不飽和結合を有し、重合可能な化合物としては、例えば、多価アルコール(ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等)に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシル基含有化合物(ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等のビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシルエーテルトリアクリルレート、ビスフェノールAジグリシルエーテルアクリレート等)に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、多価カルボン酸(無水フタル酸等)と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質(β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等)とのエステル化物、(メタ)アクリル酸のアルキルエ斯特尔((メタ)アクリル酸メチルエ斯特尔、(メタ)アクリル酸エチルエ斯特尔、(メタ)アクリル酸ブチルエ斯特尔、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシ

エ斯特尔等)、ウレタン(メタ)アクリレート(トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エ斯特尔との反応物、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサンジメタノールと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エ斯特尔との反応物等)などが挙げられる。

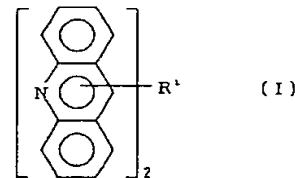
[0012] 本発明における(A)成分の配合量は、40~80重量部((A)成分と(B)成分との総量が100重量部となるようにする)とされ、55~65重量部とすることが好ましい。この配合量が40重量部未満では、光硬化物が脆くなり、感光性フィルムとして用いた場合に塗膜性が劣る。また、この配合量が80重量部を超えると、充分な感度が得られない。

[0013] また、本発明における(B)成分の配合量は、20~60重量部((A)成分と(B)成分との総量が100重量部となるようにする)とされ、35~45重量部とすることが好ましい。この配合量が20重量部未満では、充分な感度が得られず、60重量部を超えると、光硬化物が脆くなる。

[0014] また、(B)成分として、二個以上の不飽和結合を有する化合物を用いることが、感度の向上の面から好ましい。

[0015] 本発明に(C)成分として用いられる一般式(I)

[化4]



(式中、R¹は炭素原子数6~12のアルキレン基を示す)で表される光開始剤としては、例えば、1, 6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1, 9-ビス(9-アクリジニル)ノナン、1, 10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1, 11-ビス(9-アクリジニル)ウンデカン、1, 12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン等が挙げられる。

[0016] (C)成分である前記一般式(I)で表される光開始剤(アクリジン化合物)は、例えば、ジフェニルアミンと二価カルボン酸を金属酸化物の存在下に反応させることによって容易に製造することができる。

[0017] 本発明における(C)成分の配合量は、0.05~1重量部(前記(A)成分と(B)成分との総量100重量部に対して)とされ、0.1~0.5重量部とすることが好ましい。この配合量が0.05重量部未満では、充分な光感度が得られず、1重量部を超えると、それ以上感度は向上しないばかりか、めっき浴に対

する溶解量が増大し、めっき浴の汚染が著しくなる。

【0018】また、本発明に(D)成分として用いられるヘキサアリールビイミダゾールとしては、例えば、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο, ο'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο, ο'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。これらのヘキサアリールビイミダゾールは、例えば、Bull.Chem.Soc.Japan, 33, 565(1960), J.org.Chem., 36 [16] 2262(1971)等に開示されている方法により容易に合成することができる。

【0019】本発明における(D)成分の配合量は、0.1~3.0重量部(前記(A)成分と(B)成分との総量100重量部に対して)とされ、0.5~2.5重量部とされることが好ましい。この配合量が0.1重量部未満では、充分な光感度が得られず、3.0重量部を超えると、レジストの線幅が太くなる。

【0020】本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて前記以外のビニル化合物、光開始剤、可塑剤、染料、顔料、イメージング剤、充填剤、密着性付与剤等を配合して使用することができる。

【0021】本発明の感光性樹脂組成物は、金属面、例えば、銅、ニッケル、クロム等の表面、好ましくは銅表面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントとして用いられる。感光性樹脂組成物層の厚さは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで10~100μmであることが好ましい。また、液状レジストとしての場合は、保護フィ*

* ルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルムなどが用いられる。

【0022】感光性エレメントは、ポリエステル等の支持体フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布乾燥することにより積層し、必要に応じてポリオレフィン等の保護フィルムを積層して得られる。感光性樹脂組成物は、必要に応じて、アセトン、メチルエチルケトン、塩化メチレン、トルエン、メタノール、エタノール、プロパンオール、ブタノール、メチルグリコール、エチルグリコール、プロピレングリコール、モノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤と混合して溶液として塗布してもよい。

【0023】前記の感光性樹脂組成物層は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクバターンを通して活性光線がバターン状に照射された後、現像液で現像され、レジストバターンとされる。この際用いられる活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。

【0024】現像液としては、安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる、アルカリ現像型のフォトレジストでは炭酸ナトリウムの希薄溶液等が用いられる。現像の方式には、ディップ方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

【0025】現像後に行われる電気めっきには、銅めっき(硫酸銅めっき、ビロリン酸銅めっき等)、はんだめっき(ハイスローはんだめっき等)、ワット浴(硫酸ニッケル-塩化ニッケル)めっき、ニッケルめっき(スルファミン酸ニッケルめっき等)、金めっき(ハード金めっき、ソフト金めっき等)などがある。

【0026】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明する。

実施例1~2及び比較例1~3

表1及び表2に示す材料を配合し、溶液を得た。

【表1】

表 1

材 料		配 合 量
(A) 成 分		
	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ブチル/アクリル酸-2-エチルヘキシル共重合体(25/50/5/20(重量比)、重量平均分子量80,000)の40重量%メチルセロソルブ/トルエン(6/4(重量比))溶液	100g (固体分40g)
	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/スチレン共重合体(30/30/30/10(重量比)、重量平均分子量40,000)の50重量%メチルセロソルブ/トルエン(重量比8/2)溶液	40g (固体分20g)

【表2】

表 2

材 料		配 合 量
(B) 成 分	トリプロモメチルフェニルスルファン	1.0 g
	ロイコクリスタルバイオレット	1 g
	マラカイトグリーン	0.05 g
	メチルエチルケトン	10 g
	トルエン	10 g
	メタノール	3 g
	NK-4G (テトラエチレンジコールジメタクリレート、新中村工業社製、商品名)	20 g
BPE-10 (オキシエチレン化ビスフェノールAジメタクリレート、新中村工業社製、商品名)		20 g

[0027] この溶液に表3に示す(C)成分及び
(D)成分を溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得 *た。
【表3】

表 3

	(C) 成 分		(D) 成 分	
	商 品 名	配 合 量(g)	商 品 名	配 合 量(g)
実施例1	N-1717 ⁻¹	0.2	B-CIM ⁻³	2.0
実施例2	N-1711 ⁻²	0.2	B-CIM ⁻³	2.0
比較例1	N-1717 ⁻¹	0.5	—	—
比較例2	—	—	B-CIM ⁻³	5.0
比較例3 ⁻⁴	—	—	—	—

*1 1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン(旭電化工業社製、商品名)

*2 1,11-ビス(9-アクリジニル)ウンデカン(旭電化工業社製、商品名)

*3 2,2'-ビス(○-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルヒミ

ダジール(保土谷化学工業社製、商品名)

*4 光開始剤としてビス-(4-(N,N-ジエチラミノ)フェニル)ベンゾフェ

ノン0.2g、ベンゾフェノン6.0gを含む感光性エレメント

[0028] 次いで、この感光性樹脂組成物の溶液を2
5 μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均
一に塗布し、100°Cの熱風対流式乾燥機で10分間乾
燥して感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の
乾燥後の膜厚は、50 μmであった。一方、銅箔(厚さ
35 μm)を両面に積層したガラスエボキシ材である銅
張り積層板(日立化成工業社製、商品名MCL-E-6
1)の銅表面を#600相当のブラシを持つ研磨機(三
啓社製)を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得
られた銅張り積層板を80°Cに加温し、その銅表面上に
前記感光性樹脂組成物層を120°Cに加熱しながらラミ
ネートした。

[0029] 次いで、このようにして得られた基板に、
ネガフィルムを使用し、3kW高圧水銀灯(オーク製作所
社製、HMW-201B)で60mJ/cm²の露光を行った。
この際、光感度及び線幅を評価できるように、光透
過量が段階的に少なくなるように作られたネガフィルム
(光学密度0.05を1段目とし、1段ごとに光学密度
0.15ずつ増加する21段ステップタブレット)を用
いた。また、線幅については、21段ステップタブレット
で8段を示す露光量をライン/スペース=100 μm

30 /100 μmのネガフィルムを用い露光した。

[0030] 次いで、ポリエチレンテレフタレートフィ
ルムを除去し、30°Cで1重量%炭酸ナトリウム水溶液
を50~150秒間スプレーすることにより、未露光部分
を現像し、銅張り積層板上に形成された光硬化膜のス
テップタブレットの段数を測定することにより、感光性
樹脂組成物の光感度を評価した。その結果を表4と
して示した。光感度は、ステップタブレットの段数で示
され、このステップタブレットの段数が高いほど、光感度
が高いことを示す。また、線幅については、ネガフィル
ムのバターン幅との差を示す。+側で大きい程レジスト
の線幅が太いことを示す。

[0031] 次に、別に作った感光性エレメントを各エ
レメントを使用し、21段ステップタブレットで8段の
値を示す露光量を露光後、ポリエチレンフィルムとポリ
エチレンテレフタレートフィルムを除去し、露光されて
光硬化した感光性樹脂組成物層(フィルム硬化物)を得
た。続いてフィルム硬化物を半田めっき液(4.5重量%
ホウフッ化錫6.4ml/リットル、4.5重量%ホウフッ化鉛2
2ml/リットル、4.2重量%ホウフッ化水素酸200ml/リット
ル、ブルテインLAコンダクティビティソルト(メルテ

ックス社製、商品名) 20 g/リットル、ブルテイン L A ターター(メルテックス社製商品名) 40 ml/リットル] に 0.1 m²/リットルの割合で浸漬した。フィルム硬化物を浸漬したまま室温下で7日間放置した後、フィルム硬化物を取り除いた半田めっき液を、ハルセルめっき装置に投入し、同装置で1Aで5分間めっきした。

【0032】めっき後、蛍光X線膜厚計(セイコー電子社製、商品名STF-158V)を用いて、電流密度3*

* A/dm² の部分のめっき膜の錫/鉛比率 (A_1) を測定した。その際、フィルム硬化物を浸漬しなかったものの錫/鉛比率 (A_2) をブランクとし、 A_1/A_2 を合金比率とした。この値が1に近いほどめっき浴汚染性は少ないとになる。

【0033】

【表4】

表 4

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
光感度(段)	8.0	8.0	10.0	8.0	8.0
線幅の差(μm)	0	0	0	+10	0
合金比率	0.95	0.97	0.70	0.95	0.60

【0034】表4から成分(C)と成分(D)を所定量配合した実施例1及び実施例2では、レジストの線幅が太らず光感度が高く、めっき浴汚染のほとんどないことが確認された。

【0035】

※ 【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントは、レジストの線幅が太らず、めっき浴汚染がほとんどなく、光感度が高い優れたものである。

※

フロントページの続き

(51) Int.C1.* 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 G 0 3 F 7/031 H N2-3
 H 0 5 K 3/06

(72) 発明者 鎌倉 祐一
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社山崎工場内